

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-135150

(43)Date of publication of application : 23.05.1995

---

(51)Int.Cl. H01L 21/027  
H01L 21/304

---

(21)Application number : 05-159192

(71)Applicant : HITACHI LTD

(22)Date of filing : 29.06.1993

(72)Inventor : KOIZUMI KOTARO

TSUNEKAWA SUKEYOSHI

KAWASUMI KENICHI

KIMURA TAKESHI

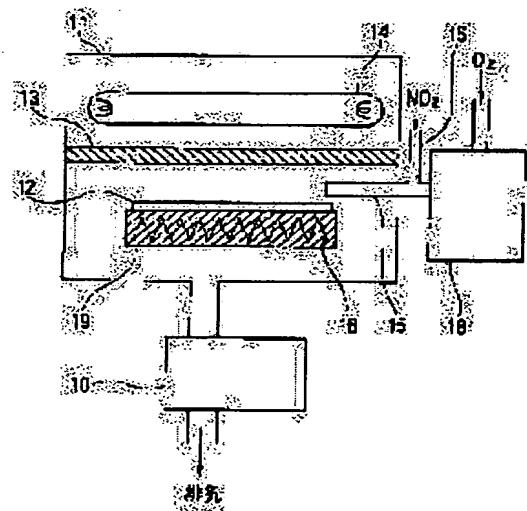
---

## (54) ORGANIC SUBSTANCE ELIMINATING METHOD AND ORGANIC SUBSTANCE ELIMINATING EQUIPMENT

### (57)Abstract:

**PURPOSE:** To provide an organic substance eliminating method capable of obtaining a high processing speed if the thickness of gas flow gap in which ozone gas is made to flow is increased when organic substance on a specimen is eliminated by bringing ozone into contact with the specimen.

**CONSTITUTION:** When organic substance on a substrate is eliminated by bringing ozone generated in an ozonizer 16 into contact with the semiconductor substrate 12, the pressure inside a process chamber 11 is reduced with a vacuum pump 10, and the semiconductor substrate 12 is irradiated with ultraviolet rays from an ultraviolet ray source 14 via a transparent diaphragm 13. Thereby practical processing speed can be obtained when the thickness of gas flow gap between the diaphragm 13 and the semiconductor substrate 12 is large.




---

### LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of

[rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (JP)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平7-135150

(43)公開日 平成7年(1995)5月23日

(51)Int.Cl.<sup>6</sup>H 01 L 21/027  
21/304

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

3 4 1 D

7352-4M

H 01 L 21/ 30

5 7 2 A

審査請求 未請求 請求項の数17 O L (全 5 頁)

(21)出願番号 特願平5-159192

(22)出願日 平成5年(1993)6月29日

(71)出願人 000005108

株式会社日立製作所

東京都千代田区神田駿河台四丁目6番地

(72)発明者 小泉 浩太郎

東京都青梅市藤橋888番地 株式会社日立  
製作所リビング機器事業部内

(72)発明者 恒川 助芳

東京都青梅市藤橋888番地 株式会社日立  
製作所リビング機器事業部内

(72)発明者 川澄 建一

東京都青梅市藤橋888番地 株式会社日立  
製作所リビング機器事業部内

(74)代理人 弁理士 薄田 利幸

最終頁に続く

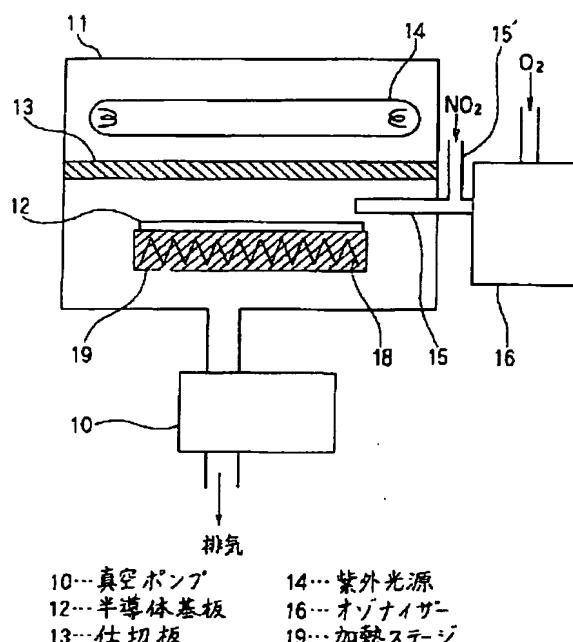
(54)【発明の名称】 有機物除去方法及び有機物除去装置

## (57)【要約】

【目的】試料にオゾンを接触させ、試料上の有機物を除去するとき、オゾンを流すガスフローギャップの厚みを増大させても大きな処理速度が得られる有機物除去方法を提供すること。

【構成】オゾナイザー16で発生させたオゾンを、半導体基板12に接触させて基板上の有機物を除去するときに、処理室11内を真空ポンプ10により減圧にし、紫外光源14から紫外線を透明な仕切板13を介して半導体基板12に照射しながら行う有機物除去方法。仕切板13と半導体基板12の間のガスフローギャップの厚みを大きくしても実用的な処理速度が得られる。

図1



## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 試料にオゾンを接触させ、試料上の有機物を除去する有機物除去方法において、上記接触は、減圧雰囲気で行うことを特徴とする有機物除去方法。

【請求項 2】 請求項 1 記載の有機物除去方法において、上記減圧雰囲気は、100 Torr から 600 Torr の範囲の雰囲気であることを特徴とする有機物除去方法。

【請求項 3】 請求項 1 又は 2 記載の有機物除去方法において、上記接触は、上記試料を 100 °C から 500 °C の範囲の温度に加熱して行うことを特徴とする有機物除去方法。

【請求項 4】 請求項 1 又は 2 記載の有機物除去方法において、上記接触は、上記試料を 150 °C から 300 °C の範囲の温度に加熱して行うことを特徴とする有機物除去方法。

【請求項 5】 請求項 1 から 4 のいずれか一に記載の有機物除去方法において、上記接触は、紫外線を照射しながら行うことを特徴とする有機物除去方法。

【請求項 6】 請求項 1 から 5 のいずれか一に記載の有機物除去方法において、上記接触は、ガスフローギャップが 1 mm から 20 mm の範囲で行うことを特徴とする有機物除去方法。

【請求項 7】 請求項 1 から 6 のいずれか一に記載の有機物除去方法において、上記接触は、処理速度を向上させる物質をオゾンに添加して行うことを特徴とする有機物除去方法。

【請求項 8】 請求項 7 記載の有機物除去方法において、上記処理速度を向上させる物質は、窒素酸化物、ハロゲン化合物及びアルコールからなる群から選ばれた少なくとも 1 種の物質であることを特徴とする有機物除去方法。

【請求項 9】 オゾンを発生するためのオゾナイザー及び試料が配置され、該オゾナイザーで発生したオゾンを該試料に接触させるための処理室からなる有機物除去装置において、上記処理室を減圧にするための減圧手段を有することを特徴とする有機物除去装置。

【請求項 10】 請求項 9 記載の有機物除去装置において、上記減圧手段は、上記処理室を 100 Torr から 600 Torr の範囲の減圧雰囲気にするための手段であることを特徴とする有機物除去装置。

【請求項 11】 請求項 9 又は 10 記載の有機物除去装置において、上記処理室は、ガスフローギャップを 1 mm から 20 mm の範囲とするために、上記試料が配置される部分の上部に仕切板を設けたことを特徴とする有機物除去装置。

【請求項 12】 請求項 9 又は 10 記載の有機物除去装置において、上記処理室は、紫外光源が設けられたことを特徴とする有機物除去装置。

【請求項 13】 請求項 12 記載の有機物除去装置におい

50

て、上記処理室は、ガスフローギャップを 1 mm から 20 mm の範囲とするために、上記試料が配置される部分の上部に仕切板を設け、かつ、該仕切板は、紫外線に対して実質的に透明であり、上記紫外光源は、該仕切板を通して、試料を照射し得る位置に配置されたことを特徴とする有機物除去装置。

【請求項 14】 請求項 12 又は 13 記載の有機物除去装置において、上記紫外光源は、低圧水銀ランプであることを特徴とする有機物除去装置。

10

【請求項 15】 請求項 9 から 14 のいずれか一に記載の有機物除去装置において、上記処理室は、上記試料を加熱するための加熱手段が設けられたことを特徴とする有機物除去装置。

【請求項 16】 請求項 9 から 15 のいずれか一に記載の有機物除去装置において、処理速度を向上させる物質をオゾンに添加するためのノズルを有することを特徴とする有機物除去装置。

20

【請求項 17】 請求項 16 記載の有機物除去装置において、上記処理速度を向上させる物質は、窒素酸化物、ハロゲン化合物及びアルコールからなる群から選ばれた少なくとも 1 種の物質であることを特徴とする有機物除去装置。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、オゾンの作用により基板表面の有機物の除去や基板表面の洗浄を行う有機物除去方法及びそれを行うための有機物除去装置に関する。

## 【0002】

30

【従来の技術】 基板表面の有機物の除去や基板表面の洗浄処理は、半導体装置の製造、光学部品や液晶用ガラスの洗浄等に用いられている。例えば、半導体装置の製造工程で使用されるレジストを基板上から除去するために、オゾンと紫外線の作用によってレジストのアッシングを行う方法が知られている。

【0003】 このようなアッシングを行うための従来の光アッシング装置の模式図を図 2 に示す。処理室 (21) 内に、ヒーター (28) を内蔵した回転式の加熱ステージ (29) が設けられ、この上に被処理物の半導体基板 (22) が載せられる。処理室内 (21) の上部には紫外光源 (24) が格納されており、半導体基板 (22) と紫外光源 (24) は合成石英製の仕切板 (23) により隔てられている。オゾンは酸素ガスを原料とし、オゾナイザー (26) からノズル (25) により供給される。

【0004】 この種の光アッシング装置では、基板上に 0.2 mm 程度の空間 (以下、ガスフローギャップ (27) と記す) を設け、大気圧下でその空間にオゾンを流し、半導体基板に接触させる方法を採用している。ガスフローギャップ (27) の厚みをこのように薄くするのは処理速度を上げるためにであり、この厚みが大きくなる

と処理速度が極端に低下する。このため処理する基板は、加熱ステージ等に強制的に密着させ、ガスフローギャップの厚みを正確に管理する必要がある。

【0005】なお、この種の装置に関連するものとして、日立評論 第73号 第9巻(1991-9)第37頁から第42頁、同誌 第71号 第5巻(1989-5)第39頁から第45頁等が挙げられる。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】上記従来技術は、レジスト除去速度を上げるために、処理する基板を加熱ステージ等に密着させ、オゾンを流すガスフローギャップの厚みを0.2mm程度に正確に管理する必要があった。そのため装置製作では構成部品の加工、組立に高い精度が要求された。また、基板を加熱ステージ等に密着させるため、基板と加熱ステージの摩擦により、レジスト残渣等のパーティクルが発生して基板に付着したり、加熱ステージから基板に汚染が侵入する等の問題があった。

【0007】本発明の第1の目的は、オゾンを流すガスフローギャップの厚みを増大させても大きな処理速度が得られる有機物除去方法を提供することにある。本発明の第2の目的は、そのような有機物除去方法を行うのに適した有機物除去装置を提供することにある。

【0008】

【課題を解決するための手段】上記第1の目的を達成するために、本発明の有機物除去方法は、減圧雰囲気で、試料にオゾンを接触させ、試料上の有機物を除去するようにしたものである。この減圧雰囲気は、100Torrから600Torrの範囲であることが好ましく、250Torrから350Torrの範囲であることがより好ましい。100Torrより低い圧力では十分な処理速度が得られない。また、600Torrを超える圧力では、ガスフローギャップの厚みを増大させたときに十分な処理速度が得られない。また、250Torr以上の圧力とすれば、処理速度をより速くすることができ、350Torr以下の圧力とすれば、ガスフローギャップの厚みを増大させたときに処理速度をより速くすることができる。

【0009】また、試料を100℃から500℃の範囲の温度に加熱して行うことが処理速度を増加させるために好ましい。試料が半導体であるとき、300℃を超える温度にすると、半導体がダメージを受ける。そのため、このときは試料を150℃から300℃の範囲の温度に加熱して行うことが好ましい。

【0010】さらに、試料とオゾンとの接触は、紫外線を照射しながら行うことが好ましい。オゾンによる反応が速やかに進むためである。さらにまた、ガスフローギャップを1mmから20mmの範囲とすることが好ましい。本発明では、このガスフローギャップの範囲でも十分な処理速度が得られる。

【0011】さらに、上記第2の目的を達成するため

に、本発明の有機物除去装置は、オゾンを発生するためのオゾナイザーと、試料が配置され、オゾナイザーで発生したオゾンを試料に接触させるための処理室と、この処理室を減圧にするための減圧手段を設けたものである。この減圧手段は、上記の理由によって、処理室を100Torrから600Torrの範囲の減圧雰囲気にするものであることが好ましく、250Torrから350Torrの範囲の減圧雰囲気にするものであることがより好ましい。

【0012】処理室には、ガスフローギャップを1mmから20mmの範囲とするために、試料が配置される部分の上部に仕切板を設けることが好ましい。さらに、処理室には、紫外光源を設けることが好ましい。さらに、試料を加熱するための加熱手段を設けることが好ましい。

【0013】

【作用】大気圧下でオゾンからラジカル酸素原子が生成した場合、ラジカル酸素原子の平均自由行程は非常に短く、その寿命も短い。このラジカル酸素原子を利用して有機物を酸化除去する場合、有機物の極近傍でラジカル酸素原子を生成させる必要がある。これはすなわち、基板上のガスフローギャップを狭くし、そこにオゾンを流すことになる。

【0014】しかし、処理室を減圧にすれば、ラジカル酸素原子の平均自由行程は長くなり、その寿命も延び、そのためガスフローギャップを広くしても速やかに有機物を酸化除去することができる。

【0015】

【実施例】本発明の一実施例の有機物除去装置の模式図を図1に示す。この装置を用いて半導体装置を製造するときに、レジストを除去した例を説明する。被処理物の半導体基板(12)の表面にはマスクとして使用したホトレジストが被着している。密閉された処理室(11)内に、ヒーター(18)を内蔵した回転式の加熱ステージ(19)が配置され、半導体基板(12)をこの加熱ステージ(19)に載せる。加熱ステージ(19)は上下に移動させることができ、これにより任意のガスフローギャップをとることができる。半導体基板裏面の異物を考慮した場合には、処理室内に半導体基板の加熱のため赤外線ランプを設置し、半導体基板を点接触で支持してもよい。処理室内の半導体基板(12)は、温度を300℃に制御されている。また、処理室内は、真空ポンプ(10)により排気され、300Torr程度の圧力に制御されている。なお、真空ポンプ(10)として、本実施例ではロータリーポンプを使用した。

【0016】さらに処理室の上部には紫外光源(14)が格納されており、半導体基板(12)に紫外線が照射される。本実施例では紫外光源として低圧水銀ランプを使用した。処理室内の半導体基板(12)と紫外光源(14)は合成石英製の仕切板(13)により隔てられ

ている。仕切板（13）と半導体基板（12）の距離、すなわち、ガスフローギャップを所望の値（例えば、20 mm）とする。オゾンは、酸素ガスを原料としてオゾナイザー（16）で製造され、酸素ガス中に100 g/m<sup>3</sup>程度の割合で混合され、処理室内のノズル（15）から供給される。酸素ガスの流量は、10 l/minである。

【0017】この有機物除去装置を用いて、減圧雰囲気でレジストを除去した場合と従来の有機物除去装置を用いて大気圧下で処理を行った場合のレジスト除去速度の比較を図3に示す。従来の大気圧下で処理した場合、半導体基板の温度300°Cで、ガスフローギャップが0.2 mmのとき、レジスト除去速度は約1800 nm/m inであるが、ガスフローギャップを1.5 mmまで広げるとレジスト除去速度は約1400 nm/m inに低下し、ガスフローギャップを10 mmまで広げると約500 nm/m inまで低下する。しかし、本発明の方法により、半導体基板の温度300°Cで、300 Torrで処理した場合、ガスフローギャップが10 mmのとき約1500 nm/m inであり、ガスフローギャップを20 mmに広げてもレジスト除去速度は約900 nm/m inであり、実用的な処理速度の範囲であった。このように、本実施例の有機物除去装置では、ガスフローギャップを増大しても処理速度の低下が少ないので分かる。

【0018】ガスフローギャップを20 mmとし、減圧雰囲気を変えて同様の処理を行った。250 Torr及び350 Torrではレジスト除去速度はいずれも約800 nm/m inであった。また、ガスフローギャップが1 mmで、100 Torr及び600 Torrのときはいずれも約500 nm/m inであった。

【0019】さらに、本実施例の有機物除去装置は、NO、NO<sub>2</sub>、N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>等の窒素酸化物、フッ素、塩素等のハロゲンガス、フッ素、塩素を含む有機のハロゲン化合物、メタノール、エタノール、プロパノール等のアルコール、H<sub>2</sub>O及びアンモニアの中から選ばれた少なくとも一種類の物質からなる処理速度を向上させる物質をオゾンに添加して有機物除去を行うことができる。

【0020】上記物質のうち、窒素酸化物、ハロゲンガス、アルコール、H<sub>2</sub>O等は、図1のオゾナイザー（16）の後に、第2のノズル（15'）からオゾンに添加される。第2のノズル（15'）は、処理室（11）に直接接続し、上記物質をキャリヤガスで処理室に導入してもよい。一方、窒素酸化物の原料となる窒素をオゾナイザー（16）の前に設けられたノズル（図示せず）から酸素を添加してもよい。窒素はオゾナイザーで窒素

酸化物となるためである。ハロゲン化合物も、オゾナイザー（16）の前に設けられたノズルからオゾンの原料の酸素に添加される。これらの物質は、オゾンと酸素の合計量に対して、1から10 vol%混合することが好ましい。

【0021】上記の処理速度を向上させる物質を添加した場合の処理速度を表1に示す。表1において、窒素酸化物は、窒素を酸素に添加してオゾナイザーで反応させたもので、主としてNO<sub>2</sub>よりなる。また、窒素酸化物とハロゲン化合物の添加量は、オゾナイザーに添加する前の量（窒素酸化物は窒素の量）である。

【0022】

【表1】

表1

物質	添加量 (vol%)	処理速度 (倍)
窒素酸化物	10	1.3
CH <sub>2</sub> F <sub>2</sub>	10	1.8
メタノール	4	1.6

【0023】なお、上記実施例は、紫外線を照射しながら処理する例について述べたが、本発明は、紫外線を照射しない場合においても効果が認められた。

【0024】

【発明の効果】本発明によれば、ガスフローギャップを広げても実用的な処理速度が得られ、かつ、ガスフローギャップを正確に管理しなくてもよく、また、試料を加熱ステージ等に強制的に密着させる必要がなくなった。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の一実施例の有機物除去装置の模式図。

【図2】従来の有機物除去装置の模式図。

【図3】本発明の有機物除去方法と従来の有機物除去方法によるガスフローギャップと処理速度の関係を説明するため図。

【符号の説明】

10…真空ポンプ

11、21…処理室

12、22…半導体基板

13、23…仕切板

14、24…紫外光源

15、25…ノズル

15'…第2のノズル

16、26…オゾナイザー

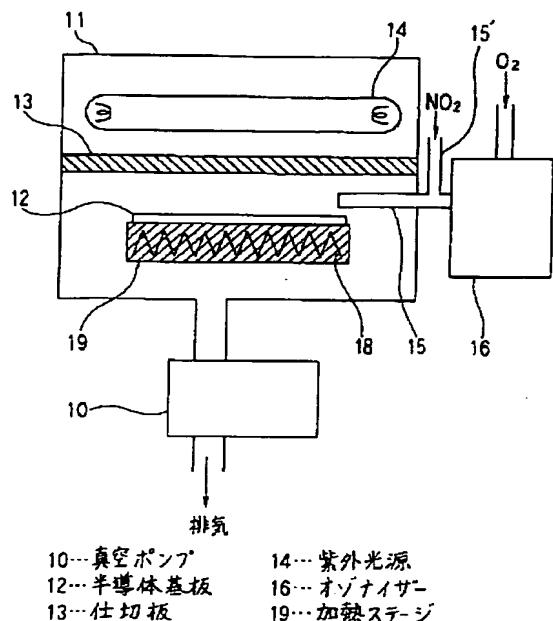
18、28…ヒーター

19、29…加熱ステージ

27…ガスフローギャップ

【図1】

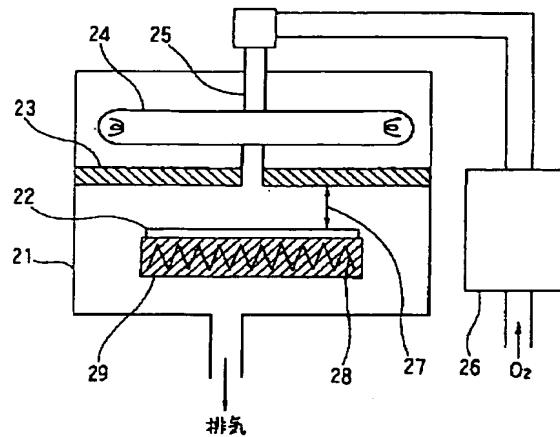
図1



10…真空ポンプ  
11…半導体基板  
12…仕切板  
13…仕切板  
14…紫外光源  
15…オゾナイザー  
16…オゾナイザー  
17…ガスフローギャップ  
18…オゾナイザー  
19…加熱ステージ

【図2】

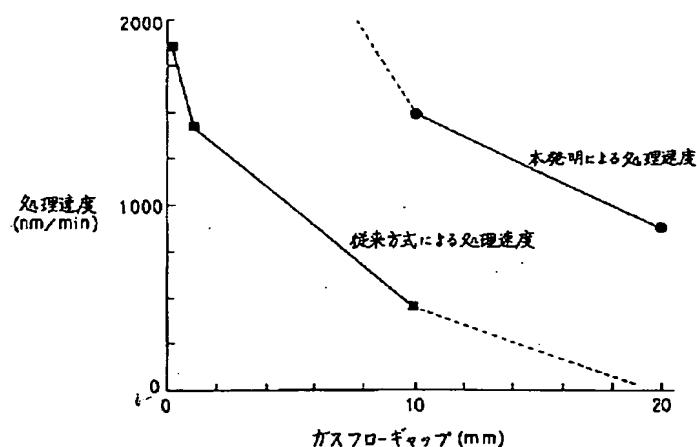
図2



22…半導体基板  
23…仕切板  
24…紫外光源  
25…オゾナイザー  
26…ガスフローギャップ  
27…ガスフローギャップ  
28…オゾナイザー  
29…加熱ステージ

【図3】

図3



フロントページの続き

(72)発明者 木村 剛  
東京都青梅市藤橋888番地 株式会社日立  
製作所リビング機器事業部内